

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234861

(P2002-234861A)

(43) 公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/26		C07C 67/26	4H006
69/003		69/003	C 4H039
69/54		69/54	Z
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2001-34266(P2001-34266)

(22) 出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 新谷 恭宏

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 出口 幸治

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアリルエステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアリルエステルを製造するプロセスにおいて、原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアリルエステルで製造設備内を共洗いしたり、水と共沸する溶剤を用いて共沸蒸留したりせずに、ヒドロキシアリルエステルへの水の混入を最小限に抑えることができる方法の提供。

【解決手段】 ヒドロキシアリルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に、製造設備内を水および／または塩基性水溶液で洗浄する洗浄工程と、その後、前記製造設備内を減圧乾燥および／または熱風乾燥させる乾燥工程とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキルエステルを製造する方法において、前記ヒドロキシアルキルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に、製造設備内を水および／または塩基性水溶液で洗浄する洗浄工程と、その後、前記製造設備内を減圧乾燥および／または熱風乾燥させる乾燥工程とを含むことを特徴とする、ヒドロキシアルキルエステルの製造方法。

【請求項 2】 前記洗浄工程と前記乾燥工程との間において、前記製造設備内を非凝縮性かつ不活性のガスにより加圧ブローする加圧ブロー工程をも含む、請求項 1 に記載のヒドロキシアルキルエステルの製造方法。

【請求項 3】 前記カルボン酸が（メタ）アクリル酸である、請求項 1 または 2 に記載のヒドロキシアルキルエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキルエステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ヒドロキシアルキルエステルは、水との親和性が非常に高く、そのため、水と任意に混ざり合う性質を有する。この性質を利用し、ヒドロキシアルキルエステルの製造設備の洗浄には、水または水蒸気が一般的に用いられる。他方、上記性質のため、一度、水がヒドロキシアルキルエステル中に混入すると、分離が非常に困難である。そのため、製造設備の洗浄直後に製造した製品は、水分が高くなっていた。また、水が混入すると、原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアルキルエステルの重合が促進され、装置閉塞などのトラブルの原因となる。しかも、水の混入は製品純度の低下を招くだけでなく、水分の高いヒドロキシアルキルエステルを原料モノマーとして使用し、それを単独重合したり、他の共重合可能なモノマーと共重合したりすると、（共）重合時にゲル化が起こる場合もあった。

【0003】 このような水の混入を防ぐ方法としては、たとえば、製造を停止し、製造設備内を水で洗浄した後、製造設備内の水分を除去するために、原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアルキルエステルで製造設備内を共洗いしたり、水と共沸する溶剤を用いて共沸蒸留したりする方法が考えられる。しかし、この方法には以下の問題がある。原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアルキルエステルで製造設備内を共洗いする場合は、これら貴重な原料や生成物のロスにつながったり、大量の原料や生成物が必要となり、経済的に大きな損失になるばかりでなく、ノズル等の液だまり部分の液置換が充分にできないという問題がある。また、水と共沸する溶剤を用いて共沸蒸留する場合は、脱

水塔等の蒸留設備が別途必要になったり、残存共沸溶剤を除去しなければならなかったりするという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキルエステルを製造するプロセスにおいて、原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアルキルエステルで製造設備内を共洗いしたり、水と共沸する溶剤を用いて共沸蒸留したりせずに、ヒドロキシアルキルエステルへの水の混入を最小限に抑えることができる方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、ヒドロキシアルキルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に、製造設備内を水および／または塩基性水溶液で洗浄する洗浄工程と、その後、前記製造設備内を減圧乾燥および／または熱風乾燥させる乾燥工程とを行えばよいことを見出し、本発明を完成させた。したがって、本発明にかかるヒドロキシアルキルエステルの製造方法は、触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキルエステルを製造する方法において、前記ヒドロキシアルキルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に、製造設備内を水および／または塩基性水溶液で洗浄する洗浄工程と、その後、前記製造設備内を減圧乾燥および／または熱風乾燥させる乾燥工程とを含むことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】 初めに、本発明に係る特徴的な製造方法を好ましく適用することができるヒドロキシアルキルエステルの製造プロセスの概略を説明する。まず、カルボン酸とアルキレンオキシドとを、触媒の存在下で付加反応させる。この付加反応は反応率が 100% に満たないことが多く、反応終了時の反応液中には未反応のカルボン酸やアルキレンオキシド等が残存する場合が一般的である。そこで、上記の反応液は、反応終了後、これら未反応原料等を反応液中から除去するための工程へと導かれる。そして、続く最終段階として、蒸留等による精製が行われて、目的のヒドロキシアルキルエステルが得られる。

【0007】 以下、カルボン酸とアルキレンオキシドとの、触媒の存在下での付加反応工程について説明する。本発明を実施するにあたり、上記カルボン酸とアルキレンオキシドとの反応における原料の仕込み量は、カルボン酸 1 モルに対して、アルキレンオキシドが 1 モル以上が好ましい範囲であり、より好ましくは 1.0 ～ 5.0 モル、さらに好ましくは 1.0 ～ 3.0 モル、よりさらに好ましくは 1.0 ～ 2.0 モルである。アルキレンオキシドの仕込み量が 1.0 モル未満の場合には、反応率

が低下し、副生成物が増加するので好ましくない。また、アルキレンオキシドの仕込み量が多すぎると、特に、5モルを超えると、経済的に好ましくない。

【0008】本発明において用いることが出来るカルボン酸は、特に限定はされず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、安息香酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられるが、特に好ましくは、アクリル酸とメタクリル酸（これらを併せて（メタ）アクリル酸と称す）である。また、本発明において用いることが出来るアルキレンオキシドは、特に限定はされないが、好ましくは炭素数2~6、より好ましくは炭素数2~4のアルキレンオキシドであり、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、特に好ましくはエチレンオキシドである。

【0009】本発明において、触媒の存在下におけるカルボン酸とアルキレンオキシドとの反応は、この種の反応に一般的に用いられている方法に従って行うことができる。例えば、バッチ式で反応を行う場合、カルボン酸中に液状のアルキレンオキシドを導入して行われる。カルボン酸が固体の場合、溶媒中にカルボン酸を溶解させてからアルキレンオキシドを導入してもよい。この際、アルキレンオキシドは、一括して、あるいは連続的にまたは間欠的に添加してもよい。そして連続的または間欠的に添加する場合、この種の反応においてよく行われるように、アルキレンオキシド導入後も反応を継続させて、いわゆる熟成を行い、反応を完結させることもできる。また、カルボン酸も初期に一度に仕込む必要は必ずしもなく、いくつか分割して投入することもできる。

【0010】また、連続式で反応を行う場合には、カルボン酸と液状のアルキレンオキシドを管型、槽型などの反応器内に連続的に投入し、連続的に反応液を反応器から抜き出して行われる。この際、触媒は、原料とともに連続的に供給し、反応液とともに連続的に抜き出してもよいし、管型などの反応器の場合には、固体触媒を反応器内に充填して使用する、いわゆる固定床形式で使用してもよい。また、槽型の反応器の場合には、固体触媒を反応器内で反応液とともに流動させて使用する、いわゆる流動床形式で使用してもよい。また、これら連続反応の場合には、反応液の一部を循環させる形態をとってもよい。

【0011】原料カルボン酸と原料アルキレンオキシドの反応器への投入については、それぞれ別々の投入ラインから投入してもよいし、反応器へ投入する前に、配管、又は、ラインミキサー、ミキシングタンクなどで予め混合してから投入してもよい。また、反応器出口液を反応器入口へ循環させる場合や、未反応のアルキレンオキシドや未反応のカルボン酸を回収再利用する場合に

は、これらの液を原料カルボン酸、原料アルキレンオキシドと混合してから反応器へ投入してもよい。しかし、カルボン酸とアルキレンオキシドを別々の投入ラインから反応液中に投入した場合、カルボン酸の投入口付近では反応液中のモル比がカルボン酸過剰になるので、好ましくは、反応器へ投入する前に、それぞれの原料を配管などで予め混合してから投入するのがよい。

【0012】反応温度は、通常、40~130℃の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは50~100℃の範囲である。反応温度が40℃よりも低ければ、反応の進行が遅くなって実用レベルから離れてしまい、一方、反応温度が130℃よりも高ければ、副生成物が多くなったり、原料であるカルボン酸が不飽和二重結合を有していると、そのカルボン酸や生成物であるヒドロキシアルキルエステルの重合等が起こったりするので好ましくない。また、この反応において反応を温和に進行させることなどを目的として、溶媒中で反応を行ってもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンなどの一般的なものを用いることができる。反応時の系内圧力は、使用する原料の種類や混合比にもよるが、一般には加圧下で行われる。

【0013】また、反応の際には、一般に用いられている重合防止剤を安定剤として使用することができる。重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、クレゾール、tert-ブチルカテコール等のフェノール化合物；N-イソプロピル-N'-フェニル-パラフェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラフェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-パラフェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-パラフェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-パラフェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン類；チオジフェニルアミン、フェノチアジン等のアミン化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類；ジフェニルジチオカルバミン酸銅等のジアリールジチオカルバミン酸銅塩類；ニトロソフェノール、N-ニトロソジフェニルアミン、亜硝酸イソアミル、N-ニトロソ-シクロヘキシルヒドロキシルアミン、N-ニトロソ-N-フェニル-N-ヒドロキシルアミンおよびそれらの塩等のニトロソ化合物；2,2,4,4-テトラメチルアゼチジン-1-オキシド、2,2-ジメチル-4,4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシド、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン-1-オキシド、2,2,5,5-テトラメチル-

3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ(4, 5)デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル、4, 4', 4"-トリス-

(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)ホスファイト等のN-オキシル化合物; テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラプロピルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のテトラアルキルチウラムジスルフィド類; メチレンブルーなどが例示される。重合防止剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。重合防止剤の添加量は、カルボン酸に対して0.0001~1重量%が好ましく、より好ましくは0.001~0.5重量%である。

【0014】また、必要に応じ、さらに分子状酸素を併用すれば、重合防止効果がさらに向上する。本発明においては、さらに、未反応のアルキレンオキシド、および/または、未反応のカルボン酸を回収し、ヒドロキシア

ルキルエステル

の反応原料として再利用してもよい。このように、未反応回収原料を反応原料に再利用することにより、製造コストの一層の低減化を図ることができる。本発明において、カルボン酸とアルキレンオキシドとの反応に用いる触媒については、特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている触媒を使用することができる。具体的には、たとえば、塩化クロム、アセチルアセトンクロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、アクリル酸クロム、メタクリル酸クロム、重クロム酸ソーダ、ジブチルジチオカルバミン酸クロムなどのクロム化合物; 鉄粉、塩化鉄、蟻酸鉄、酢酸鉄、アクリル酸鉄、メタクリル酸鉄などの鉄化合物; トリアルキルアミン類、ピリジンなどの環状アミン類及びその4級塩や、3級アミノ基、4級アンモニウム塩、ピリジニウム基などの塩基性官能基をもつ樹脂などのアミン化合物からなる群から選ばれた1種または2種以上を好ましく使用できる。

【0015】本発明の実施に用いる上記触媒の量は特に限定されないが、不均一触媒でバッチ反応の場合には、原料カルボン酸に対して5~50重量%の範囲で用いることが普通である。特に好ましくは、10~30重量%の範囲で用いる。また、連続反応の場合で、槽型反応器などで流動床形式で使用する場合は、反応液の体積に対して、通常30~90vol%, 好ましくは50~80vol%の範囲で用いる。また、管型反応器などで固定床形式で使用する場合には、液空間速度(LHSV: h⁻¹)で好ましくは0.05~15、より好ましくは0.2~8の範囲で反応原料を含んだ液を通液する。一方、均一触媒の場合には、原料カルボン酸に対して、0.0

5~10重量%の範囲で用いることが普通であり、特に好ましくは0.1~3重量%の範囲で用いる。

【0016】本発明においては、得られた粗ヒドロキシア

ルキルエステルについて、必要に応じ、さらに精製を行ってもよい。精製方法としては、特に限定されないが、例えば、蒸留による精製が挙げられる。より具体的には、例えば、汎用の蒸留塔、充填塔や泡盛塔、多孔板塔などの精留塔などを用いる蒸留が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、蒸留精製に他の精製手段を併用してもよい。本発明のヒドロキシア

ルキルエステルの製造方法は、前述したように、ヒドロキシア

ルキルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に、製造設備内を水および/または塩基性水溶液で洗浄する洗浄工程と、その後、前記製造設備内を減圧乾燥および/または熱風乾燥させる乾燥工程とを含むことを特徴とする。

【0017】洗浄工程では、製造設備内を洗浄する洗浄液として、水および塩基性水溶液のうちのいずれか一方を用いるか、あるいは、両方を併用する。洗浄液として用いられる水、あるいは塩基性水溶液中の水は、上述のごとく、イオン交換水、蒸留水、水道水などを適宜用いることができるが、ヒドロキシア

ルキル(メタ)アクリレートやその他の化学物質の製造工程で発生するエセクター水、蒸気のドレン水、反応に伴って発生する生成水などの前記の水と比較すると、比較的不純物の多い水であってもよい。洗浄液として用いられる水としては、上述のように、イオン交換水、蒸留水、水道水が用いられるほか、水蒸気等を用いることもできる。中でも、水に含まれるナトリウムやカルシウムのイオン等の不純物を少なくする観点から、水の電気伝導度が10mS/m以下のものが好ましく、1mS/m以下のものがより好ましい(ただし、零を含まない)。水は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】洗浄液として少なくとも塩基性水溶液を用いた場合、系内に堆積した原料や生成物の重合物を溶解除去できる等の効果や利点があるので、好ましい。洗浄液として用いられる塩基性水溶液は、塩基性物質の水溶液である。塩基性物質としては、水に溶解して塩基性を示すものであれば、特に限定はされないが、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩; マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、系内に堆積した原料や生成物の重合物の溶解除去という点で、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩が好ましく、特に水酸化物が好ましい。さらに、アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムが好ましい。塩基性物質は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0019】塩基性水溶液中、塩基性物質の濃度は、特

に限定はされないが、該塩基性水溶液の重量に対して、好ましくは 0. 1 ~ 4 0 重量%、より好ましくは 0. 5 ~ 2 0 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 重量%である。塩基性物質の濃度が 0. 1 重量%未満だと、系内に重合物等が堆積していた場合には、その除去が不十分となる等の傾向があり、4 0 重量%を超えると、塩基性水溶液を用いて洗浄した後の溶剤による洗浄に長時間を要する等の傾向があるので、好ましくない。塩基性水溶液は、1 種のみ用いてもよいし、塩基性物質の種類や濃度等が異なる 2 種以上を併用してもよい。

【0 0 2 0】洗浄液として用いられる水、あるいは塩基性水溶液には、洗浄効果を上げる目的で種々の添加物、例えば界面活性剤としてアルキルサルフェート系、ベンゼンスルフォネート系、スルフォコハク酸ジアルキルエステル系、アミドスルフォネート系、ポリオキシエチレンアルキルフェノール系、ポリオキシエチレングリコール系などの化合物を添加することができる。製造設備内を洗浄する条件については、製造設備内に付着した重合物、析出物等の固形物の洗浄液への溶解しやすさ等を考慮して任意に選択できるが、たとえば、塔底での洗浄温度は、洗浄効果の点で、5 0℃から、洗い落とされた重合物、析出物等の固形物を含む洗浄液の沸騰温度までの範囲が好ましく、8 0℃から該沸騰温度までの範囲がさらに好ましく、特に塩基性水溶液を沸騰状態で用いるアルカリスチーミングが好ましい。洗浄時間についても、特に制限はなく、通常、数時間で効果があるが、製造設備内に付着した重合物、析出物等の固形物が完全に剥離または溶解するまで実施できる。洗浄時の圧力についても、特に制限はないが、蒸留塔内等の製造設備内における洗浄液の流動性を良くするために減圧下で行うのが好ましい。減圧下で行うと、たとえば、蒸留塔トレイ裏面の洗浄効果が大きくなり、洗浄時間の短縮につながる。減圧による洗浄効果を高めるためには、減圧度は、1 0 0 ~ 1 2 0 0 h P a の範囲が好ましく、1 5 0 ~ 3 0 0 h P a の範囲がより好ましい。

【0 0 2 1】洗浄液で洗浄ができたか否かは、たとえば、蒸留塔の圧力損失、熱交換器の伝熱係数、解体による点検等によって確認できる。塩基性水溶液を用いて洗浄する場合、洗浄後、塩基性水溶液を溶剤で洗浄除去することが一般的である。この溶剤としては、塩基性水溶液中に含まれている塩基性物質を洗浄除去できるものであれば何ら限定されないが、入手のしやすさ、取り扱いのしやすさ等の点で特に水が好ましい。水としては、前述のものが挙げられ、その好ましいものも前述の通りである。また、塩基性水溶液を用いて洗浄した後の溶剤による洗浄時の条件についても、特に制限はないが、たとえば、洗浄効果を高めるためには、塔底での洗浄温度が 2 0℃から、洗い落とされた塩基性水溶液を含む溶剤の沸騰温度までの範囲で実施することが好ましい。該洗浄温度は、より好ましくは 5 0℃から該沸騰温度までの範

囲、特に好ましくは 8 0℃から該沸騰温度までの範囲である。洗浄時の圧力についても、特に制限はないが、蒸留塔内等の製造設備内における溶剤の流動性を良くするためには減圧下で行うことが好ましい。減圧下で行うと、たとえば、蒸留塔トレイ裏面の洗浄効果が大きくなり、洗浄時間の短縮につながる。減圧による洗浄効果を高めるためには、減圧度は、1 0 0 ~ 1 2 0 0 h P a の範囲が好ましく、1 5 0 ~ 3 0 0 h P a の範囲がより好ましい。

10 【0 0 2 2】塩基性水溶液で洗浄した後、水で洗浄する場合、水洗後の排水の pH を 5 0℃において 9 以下、望ましくは 6 ~ 8 の範囲とすることが好ましい。あるいは、塩基性水溶液で洗浄した後、水洗する際に、排水中の塩基性物質の含有量が好ましくは 5 0 m g / l 以下、より好ましくは 1 0 m g / l 以下になるまで洗浄を行う。このようにして水洗を行うと、特に、ヒドロキシアルキルエステルの精製工程において、該エステルの分解によるカルボン酸の生成を減少させることができる。さらに、塩基性水溶液で洗浄を行う前に、予め溶剤、特に水によって洗浄することも可能である。特に、洗浄すべき重合物の量が多い場合には、塩基性水溶液で直接洗浄すると、該重合物が膨潤して製造設備等に損傷を与える恐れがあるため、予め溶剤で洗浄しておくことにより、該重合物のうち、溶剤に可溶な部分が予め除去されるので、上記の不具合を避けることが可能である。

20 【0 0 2 3】塩基性水溶液を用いて洗浄する前の溶剤による洗浄時の条件についても、特に制限はないが、たとえば、洗浄効果を高めるためには、塔底での洗浄温度が 2 0℃から、洗い落とされた重合物（溶剤に可溶な部分）を含む溶剤（その時の系内の圧力における）の沸騰温度までの範囲で実施することが好ましい。該洗浄温度は、より好ましくは 5 0℃から該沸騰温度までの範囲、特に好ましくは 8 0℃から該沸騰温度までの範囲である。洗浄時の圧力についても、特に制限はないが、蒸留塔内等の製造設備内における溶剤の流動性を良くするためには減圧下で行うことが好ましい。減圧下で行うと、たとえば、蒸留塔トレイ裏面の洗浄効果が大きくなり、洗浄時間の短縮につながる。減圧による洗浄効果を高めるためには、減圧度は、1 0 0 ~ 1 2 0 0 h P a の範囲が好ましく、1 5 0 ~ 3 0 0 h P a の範囲がより好ましい。

30 【0 0 2 4】洗浄に用いた洗浄液は、回収し、新たな洗浄工程に再利用してもよい。このように、回収洗浄液を洗浄工程に再利用することにより、製造コストの一層の低減化を図ることができる。洗浄工程の後に行われる乾燥工程では、製造設備内を乾燥する方法として、減圧乾燥法および熱風乾燥法のうちのいずれか一方を用いるか、あるいは、両方を併用する。減圧乾燥を行う場合、その減圧度は、特に限定はされないが、好ましくは 2 ~ 9 0 0 h P a、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 h P a、さ

らに好ましくは10~100hPaである。減圧度が2hPa未満だと、減圧設備として大型のものが必要となるため経済的でなく、また、このような減圧度を達成するのに長時間を要する等の傾向があり、900hPaを超えると、乾燥に長時間を要する等の傾向があるので、好ましくない。

【0025】減圧乾燥を行う場合、その乾燥温度は、特に限定はされないが、好ましくは30~160℃、より好ましくは50~140℃、さらに好ましくは60~130℃である。乾燥温度が30℃未満だと、乾燥に長時間を要したり、減圧度を低く設定しなければならなかったりする等の傾向があり、160℃を超えると、加温設備として大型のものが必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。熱風乾燥を行う場合、熱風の温度は、特に限定はされないが、好ましくは40~160℃、より好ましくは50~150℃、さらに好ましくは60~150℃である。熱風の温度が40℃未満だと、乾燥に長時間を要したり、通気するガスが大量に必要となるため経済的でなかったりする等の傾向があり、160℃を超えると、熱風を発生させる設備として大型のものが必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。

【0026】減圧乾燥のみにより乾燥を行う場合、その乾燥時間は、特に限定はされないが、好ましくは0.2~24時間、より好ましくは0.2~15時間、さらに好ましくは0.2~10時間である。乾燥時間が0.2時間未満だと、製造設備内の乾燥が充分でない等の傾向があり、24時間を超えると、減圧度を維持するためのエネルギーが大量に必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。熱風乾燥のみにより乾燥を行う場合、その乾燥時間は、特に限定はされないが、好ましくは0.2~24時間、より好ましくは0.2~15時間、さらに好ましくは0.2~10時間である。乾燥時間が0.2時間未満だと、製造設備内の乾燥が充分でない等の傾向があり、24時間を超えると、熱風を発生させるためのエネルギーが大量に必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。

【0027】乾燥方法として減圧乾燥と熱風乾燥とを併用する場合、それらを用いた乾燥時間の合計は、特に限定はされないが、好ましくは0.5~24時間、より好ましくは0.5~12時間、さらに好ましくは0.5~8時間である。乾燥時間が0.5時間未満だと、製造設備内の乾燥が充分でない等の傾向があり、24時間を超えると、減圧度を維持したり熱風を発生させたりするためのエネルギーが大量に必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。乾燥方法として減圧乾燥と熱風乾燥とを併用する場合、それらを行う順番は、特に限定はされないが、乾燥時間の短縮といった点で、先に減圧乾燥してから、熱風乾燥することが好ましい。

【0028】なお、減圧乾燥する際に、たとえば、計器類の設置のためのノズル部分や配管類の継手部分等の加熱、保温が不充分であると、水が凍結してしまい、除去できなくなることがある。このため、これらの加熱、保温が不充分になりやすい箇所には、装置全体の加温、保温設備とは別に、これらの箇所用の加温、保温設備を設けることが好ましい。また、装置内の隅に溜まった水を効率的に除去するという観点からも、これらの措置を施すことが好ましい。加熱、保温の方法としては、特に限定はされないが、たとえば、保温材等を取り付ける等の保温の施工を行う方法や、温水トレス、スチームトレス等を設置する方法等が挙げられる。

【0029】本発明では、必要に応じ、前記洗浄工程と前記乾燥工程との間において、製造設備内を非凝縮性かつ不活性のガスにより加圧ブローする加圧ブロー工程を行ってもよい。加圧ブロー工程を行うと、製造設備内の隅、たとえば、計器類の設置のためのノズル部分や配管類の継手部分等に溜まった水等をも除去でき、ヒドロキシルキルエステルへの水の混入をより一層低減できるので、好ましい。この加圧ブロー工程で用いられる非凝縮性かつ不活性のガスとしては、特に限定はされないが、たとえば、窒素、ヘリウム、アルゴン、空気、二酸化炭素等が挙げられる。これらの中でも、経済性、入手の容易さ等の点で、窒素、空気が好ましい。非凝縮性かつ不活性のガスは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記ガスのブロー圧力は、特に限定はされないが、好ましくは0.01~1MPa、より好ましくは0.03~0.5MPa、さらに好ましくは0.05~0.3MPaである。ガスのブロー圧力が0.01MPa未満だと、製造設備内の隅に溜まった水等が十分に除去できない等の傾向があり、1MPaを超えると、製造設備に非常に高い耐圧性が必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。上記ガスの温度は、特に限定はされないが、好ましくは0~90℃、より好ましくは5~70℃、さらに好ましくは5~50℃である。ガスの温度が0℃未満だと、製造設備内の残水分が凍結して系外への除去が困難になる等の傾向があり、90℃を超えると、ガスを加温するために多量のエネルギーが必要となるため経済的でない等の傾向があるので、好ましくない。

【0031】加圧ブローを行う場合、その回数は、1回でなく、複数回行うことが、後工程の乾燥時間の短縮等の点で好ましい。加圧ブローの方法としては、特に限定はされないが、たとえば、計器類の設置のためのノズル部分に溜まった水を除去するという点で、これらの各ノズル類にガスのブロー用のバルブ、コック類を設置し、これらバルブ、コック類を開放することによりガスをブローさせることが好ましい方法である。なお、上述した洗浄工程および乾燥工程（必要に応じ、さらに加圧

ブロー工程)は、ヒドロキシアルキルエステルの製造を停止してから、これを再開するまでの間に行われるが、これら各工程の回数は、製造停止から製造再開までの1つの期間において、1回に限定されるわけではなく、2回以上でもよい。たとえば、洗浄工程を行った後、(必要に応じ、さらに加圧ブロー工程を行った後、)乾燥工程を行うという一連の作業を1回だけでなく、2回以上繰り返し行ってもよい。

【0032】また、上述した洗浄工程と乾燥工程(必要に応じ、さらに加圧ブロー工程)を行う製造設備内としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、反応装置、蒸留装置、原料タンク、中間タンク、製品タンク、原料回収装置等の内部を指す。

【0033】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

＜実施例1＞温度計、加熱冷却装置および攪拌機を備えた200Lオートクレーブ内のガスを酸素濃度5容量%の窒素ガスで置換した。その後、原料アクリル酸を80kg仕込み、これに、重合防止剤としてフェノチアジン200gおよびハイドロキノンモノメチルエーテル500gと、触媒としてアクリル酸鉄3kgを投入した。次に、オートクレーブ内の液温を反応温度である70℃に昇温した。そして、エチレンオキシドを入れた耐圧容器からオートクレーブに取り付けられた配管を通じてオートクレーブ内の液中にエチレンオキシド60kgを約4時間かけてほぼ等速で送液ポンプで供給した。この間、70℃を維持して反応させた。その後、70℃を維持しながら5時間反応を継続した後、反応液を分析したところ、アクリル酸濃度が0.7重量%であったので、すぐに冷却を行った。冷却後、生成した2-ヒドロキエチルアクリレートを含む反応液をオートクレーブ内から抜き出し、多管式熱交換器を備えた蒸留塔(塔径150mm)へ移し、5hPaの減圧下で温度75～85℃の条件で5時間蒸留した。

【0034】蒸留終了後、蒸留塔内の洗浄を以下のようにして行った。蒸留塔底部に残存する2-ヒドロキエチルアクリレートを除去するため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を3回繰り返した。その後、蒸留塔上部の洗浄を水蒸気により行うため、蒸留塔内に水を投入した後、この水を、外部に設けた多管式熱交換器を用いて沸騰させ、1時間加熱状態に保った(常圧)。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。この操作をさらに2回行った。次に、蒸留塔内の加圧ブローを以下のようにして行った。蒸留塔内を空気で0.1MPaまで加圧した後、蒸留塔に装備されている圧力計、温度計、液面計等のノズル部に溜まった液を系外へ除去するため、これらの各ノズル部に設置したガスブロー用のバルブを開け、

数分間程度、ガス(空気)による加圧ブロー(ガスのブロー圧力0.1MPa、ガスの温度25℃)を行うことにより、水を飛散させた。

【0035】次に、蒸留塔内の乾燥を以下のようにして行った。系内を常圧に戻した後、蒸気エセクターにより系内を50hPaの減圧にし、この減圧度を4時間維持して、蒸留塔内を減圧乾燥した。減圧乾燥終了後、蒸留塔内に空気を入れて真空を解き、蒸留塔内の点検を行った。その後、2-ヒドロキエチルアクリレートの蒸留をバッチ方式で再開した。蒸留再開後の最初のバッチの留出品(製品2-ヒドロキエチルアクリレート)中の水分濃度を測定したところ、1000重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

【0036】＜実施例2＞実施例1において、蒸留塔内を加圧ブローする工程を省いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留再開後の最初のバッチの留出品(製品2-ヒドロキエチルアクリレート)中の水分濃度を測定したところ、1500重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜実施例3＞実施例1において、蒸留塔内を減圧乾燥する際に蒸留塔本体の加熱ジャケットおよび多管式熱交換器を100℃に加熱したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留再開後の最初のバッチの留出品(製品2-ヒドロキエチルアクリレート)中の水分濃度を測定したところ、700重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

【0037】＜実施例4＞実施例1において、蒸留塔内の洗浄を以下の方法により行ったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留終了後、蒸留塔底部に残存する2-ヒドロキエチルアクリレートを除去するため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を2回繰り返した。その後、蒸留塔上部の洗浄を水蒸気により行うため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/2程度投入した後、この水を、外部に設けた多管式熱交換器を用いて沸騰させ、1時間加熱状態に保った(常圧)。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。その後、蒸留塔内の重合物を洗浄するため、蒸留塔内に4重量%の水酸化ナトリウム水溶液を塔内容積の1/2程度投入し、多管式熱交換器により常圧で水酸化ナトリウム水溶液を2時間加熱した(101℃)。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。さらに、この水酸化ナトリウム水溶液による洗浄操作をもう1回行った。その後、蒸留塔内に水を塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を行った。その後、水蒸気により洗浄を行うため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/2程度投入した後、この水を、外部に設けた多管式熱交換器を用いて沸騰させ、1時間加熱状態に保った(常圧)。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。この水洗に用いる水としては、電気伝導度が25℃において5mS/m

の水を用いた。排水のpHが50℃において8になるまで上記の水蒸気による水洗を繰り返し行った。排水のpHが50℃において8になった時点の排水中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量の合計は8mg/1であった。

【0038】蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、1000重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜実施例5＞実施例1において、蒸留塔内の洗浄を以下の方法により行ったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留終了後、蒸留塔底部に残存する2-ヒドロキエチルアクリレートを除去するため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を2回繰り返した。その後、蒸留塔上部の洗浄を水蒸気により行うため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/2程度投入した後、この水を、外部に設けた多管式熱交換器を用いて沸騰させ、この沸騰状態を保ちながら、かつ、液面が一定となるように塔頂から水を供給しながら、1時間加熱状態に保った（常圧）。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。この操作をさらに10 1回行った。

【0039】蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、1000重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜実施例6＞実施例1において、蒸留塔内の洗浄を以下の方法により行ったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留終了後、蒸留塔底部に残存する2-ヒドロキエチルアクリレートおよび重合物を除去するため、蒸留塔内に8重量%の水酸化ナトリウム水溶液を塔内容積の1/2程度投入し、多管式熱交換器により常圧で水酸化ナトリウム水溶液を加熱して沸騰状態にした（102℃）。この沸騰状態を保ちながら、かつ、液面が一定となるように8重量%の水酸化ナトリウム水溶液を2-ヒドロキエチルアクリレート溶液とその蒸気とが接する面に塔頂から供給しながら、3時間加熱状態に保った（常圧）。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。その後、蒸留塔内に水を塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を行った。その後、水蒸気により洗浄を行うため、蒸留塔内に水を塔内容積の1/2程度投入した後、この水を、外部に設けた多管式熱交換器を用いて沸騰させ、1時間加熱状態に保った（常圧）。その後、多管式熱交換器による加熱をやめ、塔内の液を抜き出した。この水洗に用いる水としては、電気伝導度が25℃において5mS/mの水を用いた。排水のpHが50℃において8になるまで上記の水蒸気による水洗を繰り返し行った。排水のpHが50℃において8になった時点の排水中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量の合計は20mg/1であった。 50

【0040】蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、1000重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜実施例7＞実施例1において、蒸留塔内を乾燥する際、減圧乾燥の代わりに熱風乾燥を以下のようにして行ったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。加圧ブローを行った後、系内を常圧に戻した。その後、80℃の熱風（空気）を蒸留塔内へ100m³/hrの流量で8時間通気させることにより、蒸留塔内を熱風乾燥した。

【0041】その後、2-ヒドロキエチルアクリレートの蒸留をバッチ方式で再開した。蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、2000重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜実施例8＞実施例3において、蒸留塔内を乾燥する際、減圧乾燥を行った後、さらに熱風乾燥を以下のようにして行ったこと以外は実施例3と同様の操作を行った。蒸留塔内の減圧乾燥を行った後、系内を常圧に戻した。その後、80℃の熱風（空気）を蒸留塔内へ100m³/hrの流量で4時間通気させることにより、蒸留塔内を熱風乾燥した。

【0042】その後、2-ヒドロキエチルアクリレートの蒸留をバッチ方式で再開した。蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、500重量ppmであった。また、蒸留塔内には重合物の生成は見られなかった。

＜比較例1＞実施例1において、蒸留塔内の乾燥を行わないこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、7000重量ppmであった。また、蒸留塔に装備されている圧力計のノズル部分等に2-ヒドロキエチルアクリレートの重合物の生成が見られた。

【0043】＜比較例2＞実施例1において、蒸留塔内の水洗を行った後、加圧ブローや減圧乾燥を行わずに生成物である2-ヒドロキエチルアクリレートで蒸留塔内を以下のようにして共洗いしたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。蒸留塔内の水洗を行った後、蒸留塔内に2-ヒドロキエチルアクリレートを塔内容積の1/4程度投入し、抜き出す操作を3回繰り返した。その後、2-ヒドロキエチルアクリレートの蒸留をバッチ方式で再開した。蒸留再開後の最初のバッチの留出品（製品2-ヒドロキエチルアクリレート）中の水分濃度を測定したところ、3300重量ppmであった。また、蒸留塔に装備されている圧力計のノズル部分等に2-ヒドロキエチルアクリレートの重合物の生成が見られた。

【0044】

【発明の効果】本発明の方法によれば、触媒の存在下でカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキルエステルを製造するプロセスにおいて、原料カルボン酸や、目的生成物であるヒドロキシアルキル

エステルで製造設備内を共洗いしたり、水と共沸する溶剤を用いて共沸蒸留したりせずに、ヒドロキシアルキルエステルへの水の混入を最小限に抑えることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD41 BA18 BA32
BB17 BB71 BC10 BC18 BC19
BC40 BD20 KA19 KC14
4H039 CA66 CD10 CF90 CH70